Chemie

Das 6-Keto-9-dichlor-methyl-hexahydronaphtalin und seine Reduktionsprodukte

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Breslau

vorgelegt von

Johannes Barthel

aus Beuthen OS.

Breslau 1940

Druck: Schlesische Verlagsanstalt und Druckerei Karl Klossok KG., Breslau 1

Referent: Prof. Dr. Walter Hückel

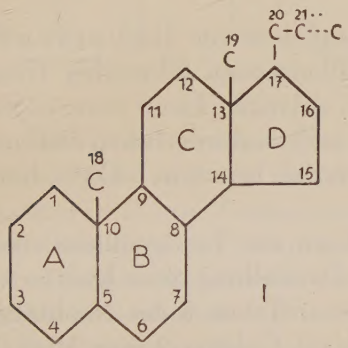
Korreferent: Prof. Dr. Julius Meyer

Examen rigorosum: 24. Juli 1940

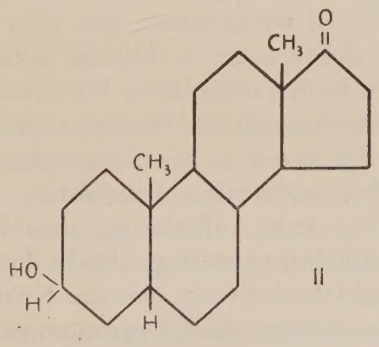
Gedruckt
mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

Theoretischer Teil.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Versuchen über den Aufbau von Molekülen, die als Ausgangsmaterial für Synthesen von denjenigen natürlichen Sterinen dienen sollen, die am C-Atom 3 des Sterinskeletts (I) eine sekundäre Hydroxyl- und am C-Atom 10 eine anguläre Methylgruppe besitzen. Unter diesen sind von besonderem Interesse die männlichen Sexualhormone vom Androsterontyp (II), deren Totalsynthese durch Schaffung geeigneter Ausgangsstoffe ermöglicht werden soll.



I



II

In der Gruppe der Keimdrüsenhormone ist eine Synthese aus einfachen Verbindungen bisher nur bei **oestrogenen** Stoffen erfolgreich versucht worden. So gelang Haberland[1] die Synthese tetracyclischer Oxyketone, die im physiologischen Versuch größenordnungsmäßig ebenso aktiv waren wie das Oestron selbst. Wenn auch der Strukturbeweis für diese Ketone noch nicht erbracht werden konnte, und die Frage, ob sie das gewünschte Ringsystem des Cyclopenteno-phenanthrens oder

[1] Haberland, B 69 (1936), 1380; B 72 (1939), 1216.

das Benz-anthracen-System enthalten, noch offen steht, so ist damit jedenfalls die Totalsynthese einer oestrogenen Verbindung von hoher physiologischer Wirksamkeit gelungen.

Andere erfolgreiche Versuche in dieser Richtung wurden von Chuang[2] angestellt. Sie haben die totale Synthese von Follikelhormonen vom Equilenintyp zum Ziel.

Androgene Stoffe, wie z. B. das Androsteron, sowie eine große Anzahl neuer Stoffe, die fast alle bei der biologischen Prüfung in den üblichen Testen für das männliche Sexualhormon mehr oder weniger stark wirksam waren, sind zwar nach den von Ruzicka[3] und Butenandt[4] und ihren Mitarbeitern gefundenen Darstellungsmethoden leicht zugänglich geworden, aber ihre Synthesen gehen alle von Stoffen aus, die das fertige Cyclopentano-perhydro-phenanthrenskelett enthalten. Eine Herstellung dieser Hormone aus einfachen Verbindungen ist noch nicht gelungen.

Es ist anzunehmen, daß man auf dem von Haberland[5] angegebenen, zu weiblichen Sexualhormonen führenden Wege auch zu den männlichen Hormonen gelangen kann, wenn es gelingt, eine anguläre Methylgruppe in der erforderlichen Stellung in das von ihm als Ausgangsmaterial benutzte 6-Oxy- bzw. 6-Methoxytetralon einzuführen.

Die erste Aufgabe auf dem Wege zur Totalsynthese eines Testikelhormons liegt also in der Darstellung eines hydrierten Naphtalinderivates, das am Kohlenstoffatom 6 des Naphtalinringsystems eine Oxygruppe und am C-Atom 9 eine Methylgruppe trägt und eine reaktionsfähige Gruppe im Ring B enthält, die den Anbau des Ringes C des Phenanthrenringsystems gestattet.

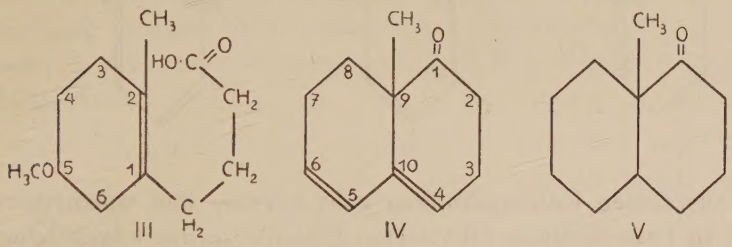
Auch von anderer Seite ist dieses Problem aufgegriffen worden. So synthetisierte Cook[6] eine γ (5-Methoxy-2-methyl-

---

[2] Chuang, B 72 (1939), 949.
[3] Ruzicka und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 17—20.
[4] Butenandt, B 68 (1935), 2097.
[5] Haberland, B 72 (1939), 1216.
[6] Cook, Journ. Ch. Soc. 1938, 58.

cyclohexenyl)-buttersäure (III), um aus ihr durch Ringschluß ein hydriertes Naphtalinketon mit Methoxy- und Methylgruppe in den erforderlichen Stellungen zu erhalten. Der Ringschluß ging aber nur unter Abspaltung von Methylalkohol vor sich, und es entstand das 1-Keto-9-methyl-hexahydronaphtalin (IV).

Andere Versuche in dieser Richtung von Cook und Lawrence[7] und von Chuang[8] führten zum 9-Methyl-oktalon (V). Die Verbindungen IV und V enthalten die anguläre Methylgruppe und die reaktionsfähige Gruppe im Ring B, es fehlt ihnen aber der erforderliche Substituent am C-Atom 6.



Cook, Lawrence und Chuang gingen bei ihren Versuchen, ein Naphtalinderivat mit angulärer Methylgruppe als Ausgangsmaterial für eine Testikelhormondarstellung zu synthetisieren, von Benzol- bzw. Cyclohexanderivaten aus. Es waren deshalb schon mühevolle Arbeiten notwendig, um bis zum Naphtalingerüst zu kommen.

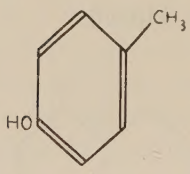
Im Gegensatz dazu wurde hier der Versuch unternommen, **unmittelbar in ein 6-Oxy-naphtalinderivat eine anguläre Methylgruppe** einzuführen.

Eine Möglichkeit dazu bietet die Reimer-Tiemannsche Synthese[9]. Diese ist auch bei substituierten Phenolen allgemein anwendbar, liefert dann aber wegen des Eintretens von Nebenreaktionen meist nur geringe Ausbeuten.

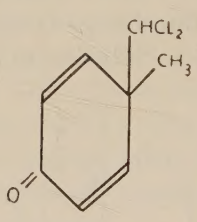
---

[7] Cook u. Lawrence, Journ. Chem. Soc. 1937, 817.
[8] Chang-Kong Chuang, B 69 (1936), 1497.
[9] Reimer-Tiemann, B 9 (1876), 824.
Tiemann, B 15 (1882), 2685.

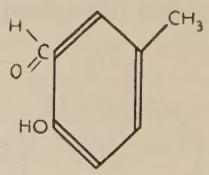
Auwers[10] untersuchte die Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Phenole, die in **Para**stellung zum Phenolhydroxyl einen Substituenten enthielten. War dieser Substituent ein Alkyl, wie z. B. beim p-Kresol (VI), so reagierte dieses in seiner tautomeren Ketoform, und es entstand neben einer geringen Menge von Oxyaldehyd (VIII) als Hauptprodukt eine chinolide Verbindung (VII), die in p-Stellung zur Carbonylgruppe außer der Methyl-, eine Dichlormethylgruppe enthielt.



VI



VII



VIII

Aus seinen Untersuchungen geht hervor, daß anscheinend alle in Para-Stellung alkylierten Phenole in der angegebenen Weise unter Bildung derartiger chlorierter Verbindungen zu reagieren vermögen, während Phenole, die wie z. B. die Pikrinsäure oder das sym. Tribromphenol in p-Stellung zum Hydroxyl wohl einen Substituenten, aber kein Alkyl enthalten, keine derartigen halogenhaltigen Produkte liefern.

Es besteht also die Möglichkeit, mit Hilfe dieser Reaktion in para-alkylierte Phenole in p-Stellung zur Oxygruppe eine Dichlormethylgruppe einzuführen.

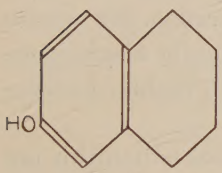
Die Einführung einer angulären Dichlormethylgruppe in das Tetralol.

Es wurde zunächst untersucht, wie sich das β-Tetralol (= ar. Tetrahydro-β-naphtol) (IX) bei der Umsetzung mit Chloroform und Alkali verhält. Es konnte festgestellt werden, daß die

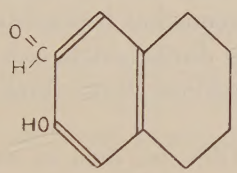
[10] Auwers, B 35 (1902), 4207.

Reimer-Tiemannsche Reaktion in diesem Falle nicht den Oxytetralylaldehyd $C_{11}H_{12}O_2$ (X) liefert, sondern einen alkaliunlöslichen, gut kristallisierenden Stoff, der chlorhaltig ist und Ketonreaktionen gibt. Die empirische Formel dieses Stoffes $C_{11}H_{12}OCl_2$ leitet sich von der des Oxyaldehyds durch den Ersatz eines Sauerstoffatomes gegen zwei Chloratome ab.

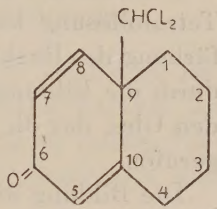
Das Analysenergebnis und die Tatsache, daß sich ein Dichlorketon gebildet hat, zeigen, daß sich das Tetralol bei dieser Reaktion wie ein para-alkyliertes Phenol verhalten hat. Daraus kann geschlossen werden, daß die eingeführte Dichlormethylgruppe in Parastellung zur Oxygruppe des Tetralols mit dem Ringsystem verknüpft ist, sich also in angulärer Stellung befindet. Die entstandene Verbindung ist das erwartete 6-Keto-9-dichlormethyl-1, 2, 3, 4, 6, 9-hexahydronaphtalin (XI).



IX



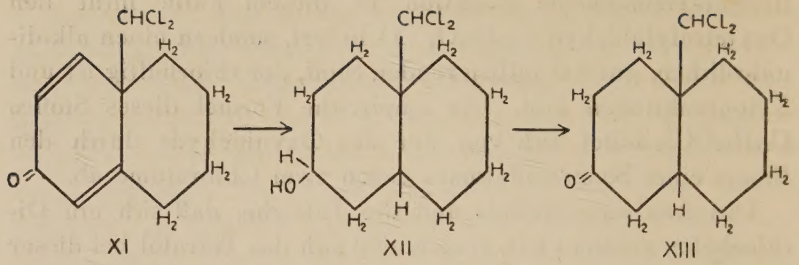
X



XI

Zum Beweis der Struktur wurde das Dichlorketon XI katalytisch hydriert. Es wurden drei Mol Wasserstoff aufgenommen, eines zur Reduktion der Ketogruppe und zwei weitere, die an die beiden Doppelbindungen angelagert werden. Es entsteht das 9-Dichlormethyldekalol XII, und zwar bilden sich je nach der Art des bei der Hydrierung verwendeten Lösungsmittels verschiedene Isomere von sehr unterschiedlichem Schmelzpunkt und von verschiedener Löslichkeit.

Die Alkoholgruppe dieses Dekalols ließ sich nicht durch Veresterung mit Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin nachweisen. Ihr Vorhandensein konnte aber durch Oxydation zum gesättigten Keton XIII, das als Semicarbazon gefaßt werden konnte, bewiesen werden.



Bei den zahlreichen, unter verschiedenen Bedingungen wiederholten Versuchen gelang es nie, Tetralol glatt in das Dichlorketon XI umzuwandeln. Auch wenn man das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial in Rechnung setzt, bleibt die Menge des gebildeten Ketons weit hinter der aus der Reaktionsgleichung berechenbaren Menge zurück.

Während der Einwirkung des Chloroforms auf die alkalische Tetralollösung konnte eine immer intensiver werdende Rotfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Sie wurde durch die Bildung eines dunkelroten, sich langsam abscheidenden Öles, das die menschliche Haut stark gelb färbte, hervorgerufen.

Die Bildung dieses Öles, bei dem es sich wahrscheinlich um einen rosolsäureartigen Stoff[11] [12] handelt, konnte durch gründliche Reinigung des verwendeten Tetralols durch mehrfache Wasserdampfdestillationen weitgehend verhindert werden.

Außerdem schied sich aus dem Reaktionsgemisch ein braunes Harz ab, dessen Menge aber nicht, wie bei ähnlichen Versuchen von Reimer[12] von der Konzentration der Alkalilauge und der Höhe der Temperatur während der Einwirkung abhängig war. Es konnte dagegen festgestellt werden, daß keine, oder höchstens sehr geringe, Verharzung eintritt, wenn der Luftsauerstoff möglichst ausgeschaltet wird. Die Versuche wurden deshalb in einer Stickstoffatmosphäre angestellt.

Es gelang nicht, aus dem Harze kristallisierte Stoffe, die

---

[11] Guareschi, B 5 (1872), 1055.
[12] Reimer-Tiemann, B 9 (1876), 824.

einer weiteren Untersuchung zugänglich gewesen wären, zu isolieren.

Durch das Arbeiten unter Ausschluß des Luftsauerstoffes und die sorgfältige Reinigung des Ausgangsmaterials gelang es, die Ausbeute wesentlich zu erhöhen, so daß sie fast 10 Prozent betrug.

Zur Erklärung dieser verhältnismäßig noch immer geringen Ausbeute kann noch die Beobachtung Tiemanns[13] herangezogen werden, wonach 20 und mehr Prozent vom Gewicht des zur Chloroformreaktion angewandten Phenols in den Orthoameisensäure-phenylester umgewandelt werden. Seiner Ansicht nach ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß diesem Äther analog zusammengesetzte Verbindungen bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen aller Phenole entstehen. Untersuchungen in dieser Richtung wurden nicht angestellt, da sie nicht im Rahmen dieser Arbeit liegen.

In analoger Weise wurde versucht, unter ähnlichen Bedingungen andere geeignet erscheinende Halogenalkyle an Stelle des Chloroforms auf Tetralol einwirken zu lassen. Verwendung fanden: **Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid und Bromoform.**

Wurde Tetrachlorkohlenstoff anstatt des Chloroforms genommen, so trat keine Reaktion ein.

Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen von Reimer und Tiemann[14], die bei ihren Synthesen das Chloroform mit gutem Erfolge durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzen konnten.

Beim Versuch, die Synthese mit Methylenchlorid durchzuführen, setzte sich der größte Teil des Tetralols nicht um. In geringer Ausbeute entstand ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl, das halogenfrei war und keine Ketonreaktionen gab. Es ließ sich nicht zur Kristallisation bringen und verharzte nach einiger Zeit.

---

[13] Tiemann, B 15 (1882), 2685.
[14] Reimer-Tiemann, B 9 (1876), 1285.

Ein zweiter Versuch mit Methylenchlorid wurde im Autoklaven durchgeführt. Er führte zu dem gleichen Ergebnis.

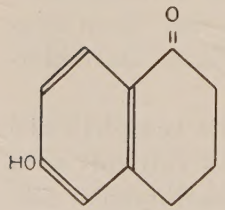
Versuche mit Bromoform, die die Darstellung des 6-Keto-9-dibrommethyl-hexahydronaphtalins zum Ziel hatten, verliefen ebenfalls ergebnislos.

Reimer-Tiemannsche Synthese mit 1-substituierten 6-Oxy-tetralinderivaten.

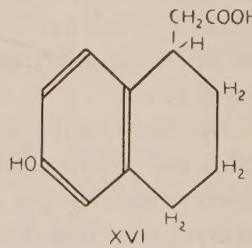
Nachdem die Einführung einer angulären Dichlormethylgruppe in das Tetralol gelungen war, wurden andere geeignete 6-Oxy-tetralin- und 6-Oxy-naphtalinderivate derselben Reaktion unterworfen.

Die Reimer-Tiemannsche Synthese mit **6-Oxy-tetralon** (XV)[15] ergab in sehr geringer Menge ein gelbliches halogenfreies Öl, das ein in weißen Nädelchen kristallisierendes Semicarbazon bildet, das sich vom Semicarbazon des Oxy-tetralons wesentlich im Schmelzpunkt unterscheidet. Da die Ausbeute sehr gering war, und weiteres Ausgangsmaterial nicht mehr zur Verfügung stand, konnten eingehendere Untersuchungen nicht durchgeführt werden.

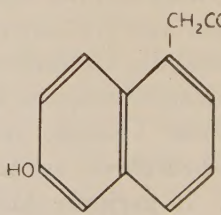
Weitere Versuche wurden mit der 6-Oxy-tetralyl-essigsäure (XVI)[15] und der 6-Oxy-naphtyl-essigsäure (XVII) angesetzt.



XV



XVI

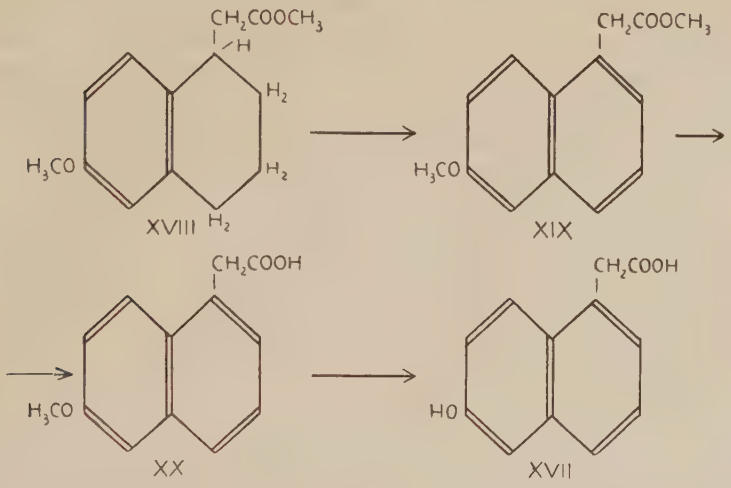


XVII

Die noch nicht dargestellte Säure XVII wurde aus 6-Methoxy-tetrahydronaphtalin-essigsäuremethylester (XVIII)[15]

[15] Haberland, B 69 (1936), 1382, 1380.

durch Dehydrierung mit Schwefel, Verseifung und Entmethylierung (XIX, XX) gewonnen.



In beiden Fällen ergaben sich in guter Ausbeute kristallisierte halogenfreie Produkte, deren Schmelzpunkte trotz sorgfältigster Reinigung durch wiederholte Hochvakuumdestillationen, mehrmaliges Abscheiden der Natriumsalze und häufigem Umkristallisieren um mehrere Grad tiefer lagen, als die der Ausgangssäuren. Trotz dieser Verschiedenheit der Schmelzpunkte geht aber aus den Analysenergebnissen und den Molekulargewichtsbestimmungen hervor, daß die Substanzen sich nicht umgesetzt hatten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß von den untersuchten Stoffen nur das ar. β-Tetralol bei der Reaktion mit Chloroform und Alkali zu dem gewünschten Ergebnis führte, während das Oxytetralon, wie man allein schon aus der Chlorfreiheit des Reaktionsproduktes schließen kann, in anderer Weise, und die Säuren XVI und XVII überhaupt nicht reagierten.

In diese 1-substituierten 6-Oxyverbindungen, von denen ausgehend der weitere Aufbau des Phenanthren-Ringsystems möglich gewesen wäre[3 5], ließ sich die anguläre Dichlormethylgruppe also nicht einführen.

Bemerkenswert ist, daß sich bei der Reimer-Tiemannschen Reaktion das Tetrahydro-β-naphtol wie ein para-alkyliertes Phenol verhielt und dementsprechend ein chlorhaltiges Keton (XI) lieferte, während sich das β-Naphtol selbst völlig anders umsetzte und neben Oxy-naphtaldehyd noch Dinaphtopyranol, dessen Äther und (2-Oxy-naphtyl) dinaphtopyran ergab[16] [17].

Katalytische Hydrierung des Dichlorketons XI.

Nachdem die Gewinnung des 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalins (XI) sichergestellt war, ergab sich als nächste Aufgabe die Umwandlung der angulären Dichlormethylgruppe in eine Methylgruppe.

Die Ablösung des Halogens wurde zunächst durch katalytische Reduktion versucht.

Bekanntlich ist der Verlauf einer katalytischen Hydrierung weit mehr als andere Reaktionen von der Innehaltung bestimmter chemischer und physikalischer Bedingungen abhängig: Art und Menge des Katalysators, Lösungsmittel und Temperatur spielen eine ausschlaggebende Rolle.

Als **Katalysatoren** wurden Palladium, Platinoxyd und Platinmohr verwendet.

Von einer Verwendung von fein verteiltem Nickel als Katalysator wurde abgesehen, da Nickel-Katalysatoren von der bei der Dehalogenierung intermediär freiwerdenden Halogenwasserstoffsäure stark angegriffen werden[18].

Das Palladium wurde in feinster Verteilung auf Aktiv-Kohle niedergeschlagen. Diese Trägersubstanz wurde gewählt, weil sie die Fähigkeit besitzen soll, Verharzungsprodukte, deren Bildung bei Reaktionen an ungesättigten Verbindungen fast unvermeidlich ist, zu adsorbieren[19]. Hinzu kommt noch, daß der Katalysator in dieser Form durch Fremdstoffe, wie even-

---

[16] Kaufmann, B 15 (1882), 805.
[17] Fosse, Bl 25, 373; Bl 27, 500; C. r. 139 (1902), 663. A. ch. 2, 248, 262, 280, 323.
[18] Kelber, B 50 (1917), 307.
[19] Neunhoeffer, B 72 (1939), 438.

tuelle geringe Verunreinigungen von Lösungsmittel oder Substanz, sehr wenig beeinflußt wird[20].

Der Aktivkohle-Katalysator ist deshalb auch gegenüber weniger reinen Substanzen verhältnismäßig aktiv und behält seine Aktivität lange.

Die Hydrierungen wurden zum Teil mit einer Palladium-A-Kohle durchgeführt, die 25% Pd enthielt und nach Angaben von Neunhoeffer[19] dargestellt worden war und zum Teil mit einer nur 10% Pd enthaltenden A-Kohle nach Angaben von Gattermann[21]. Die letztere erwies sich als die bedeutend aktivere.

Wurde an Stelle des Palladiums **Platin** oder **Platinoxyd** verwendet, so ergab sich das gleiche Reduktionsprodukt. Die Hydrierungszeiten waren aber in einigen Fällen sehr verschieden. So wurden z. B. 231 mg Dichlorketon XI, die in 35 ccm Äther gelöst waren, mit Palladium in 10 Minuten hydriert, während die Hydrierungsdauer bei Verwendung von Platin 285 Minuten betrug (Tab. I).

Bei den ersten Hydrierungen wurde als Lösungsmittel Isopropylalkohol verwendet, der durch katalytische Reduktion von Aceton gewonnen worden war und deshalb bestimmt frei von Katalysatorengiften war.

Als Reduktionsprodukt des 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalins (XI) entstand das 9-Dichlormethyl-β-dekalol(3) (XII).

Außer diesem in kurzen, farblosen Bälkchen kristallisierenden Stoff entstand noch in sehr geringer Ausbeute ein gelbes, kampherähnlich riechendes Öl, das halogenhaltig war und sich durch seine größere Löslichkeit in tiefsiedenden Benzinen von dem kristallisierenden Anteil trennen ließ. Beide Produkte lieferten nach Oxydation mit Chromsäure Semicarbazone vom gleichen Schmelzpunkt. Es ist deshalb anzunehmen, daß zwei

---

[20] Paal, B 44 (1911), 1013; B 46 (1913), 3069; B 51 (1918), 711, 894, 1743.
[21] Gattermann: Die Praxis des Organischen Chemikers, 24. Auflage, 371.

Isomere entstanden sind, die sich nur am Isomeriezentrum bei C_6, das bei der Oxydation der sekundären Alkoholgruppe zur Ketogruppe verschwindet, unterscheiden. Eine eingehendere Untersuchung des öligen Anteils war wegen der zu geringen Ausbeute nicht möglich.

Obwohl ungefähr 8% des Halogens abgespalten worden waren, konnten chlorfreie oder chlorärmere Produkte nicht isoliert werden.

Auch bei der gesättigten Verbindung XII ließ sich ein außerordentlich großer Widerstand gegen die Ablösung des Chlors beobachten.

Weder die von Auwers[22] in solchen hartnäckigen Fällen mit Erfolg angewandte Methode, den Katalysator wiederholt zu erneuern, noch die Hydrierung in Eisessig mit Platinoxyd, mit der man im allgemeinen die stärkste Wirkung erzielt, führten in diesem Falle zu einer weiteren Abspaltung von Halogen.

Die geringe Reaktionsfähigkeit des Halogens im 9-Dichlormethyl-dekalol trat auch in der Beständigkeit der Chloratome gegen kochende Laugen und im indifferenten Verhalten gegen organische Basen, Natriumacetat und Silberacetat zu Tage.

Dieses Verhalten findet in der sterischen Behinderung der angulären Dichlormethylgruppe seine Erklärung und kann mit als Beweis dafür angesehen werden, daß diese Gruppe in Parastellung zur Oxygruppe des Tetralols in das Molekül gegangen ist.

Untersuchungen über den Einfluß des Lösungsmittels.

Da es Lösungsmittel gibt, die eine antikatalytische und damit passivierende Wirkung auszuüben vermögen[23], der Erfolg einer Hydrierung also in noch nicht ganz durchsichtiger Weise von der Natur des Lösungsmittels abhängt, wurden Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Außer Isopropylalkohol kamen noch zur Verwendung: Methyl-, Äthyl-alkohol,

---

[22] Auwers und Winternitz, B 35 (1902), 465.
[23] Paal, B 44 (1911), 1018.

Wasser, Äther, Eisessig, Pyridin, Tetrahydrofuran. Äther und Alkohol wurden absolut, mit Wasser verdünnt und unter Zusatz von Säuren und Alkalien verwendet.

Der Zusatz von Alkali und die Verwendung von Pyridin erfolgte, um die beim Hydrierungsprozeß auftretende Chlorwasserstoffsäure zu binden.

Es sollte damit festgestellt werden, ob diese Säure vielleicht eine hemmende Wirkung ausübt, die eine vollständige Loslösung des Chlors unmöglich macht.

Da jedoch auch bei Gegenwart dieser Neutralisationsmittel keine weitere Dehalogenierung erfolgte, ist damit sichergestellt, daß ihr Ausbleiben bei Versuchen ohne säurebindende Mittel nicht etwa die Folge einer Vergiftung des Katalysators durch die freiwerdende Chlorwasserstoffsäure ist.

Die Untersuchungen über den Einfluß des Lösungsmittels zeigten, daß verschiedene Lösungsmittel bei gleichem Katalysator verschiedene Hydrierungszeiten (Tab. I) und verschiedene Reduktionsprodukte ergaben.

Die Hydrierungen in den **Alkoholen** und in **Pyridin** führten zu einem Dichlormethyl-dekalol vom Schmelzpunkt 100°; die in **Äther, Tetrahydrofuran, angesäuertem Alkohol** und in **Essigsäure** zu einem Isomeren, das 24 Grad tiefer schmilzt.

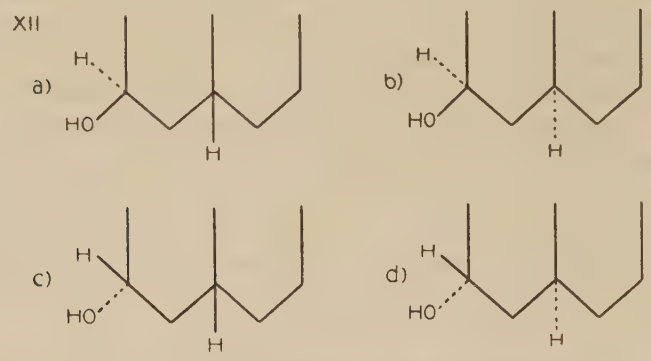
Wurde als Lösungsmittel ein Methanol-Wassergemisch (4:1) genommen, so entstanden beide Formen nebeneinander, sie konnten wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit in Benzin (Sp. 50—60) getrennt werden. Die bei 100° schmelzende Modifikation wandelte sich im Verlauf einiger Tage in die niedriger schmelzende um.

Da es ohne Belang für den Erfolg war, ob die Substanz in gelöstem oder suspendiertem Zustande vorlag, konnte auch in destilliertem Wasser hydriert werden. In diesem Falle konnte bei der Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop noch ein drittes Reduktionsprodukt, das bei 132° schmolz, beobachtet werden.

Es gelang nicht, diesen Stoff von den daneben entstehenden Dichlormethyl-dekalolen (Sp. 76° u. Sp. 100°) zu trennen.

Nimmt man an, daß es sich auch hier wieder um eine isomere Form handelt, so wären die vier möglichen Isomeren (XII a—d) gefunden worden.

XII



Bei Verwendung von **alkoholischer Kalilauge** als Lösungsmittel resultierte ein bräunliches, gewürzartig riechendes Öl, das halogenhaltig war. Zum Teil erstarrte es in der Kältemischung zu kleinen, weißen Kristallen, die noch unterhalb von 0° schmolzen.

Da das Reduktionsprodukt weder Alkohol noch Ketonreaktionen gab und der Palladiumkatalysator neben einer reduzierenden Wirkung auch eine kondensierende auszuüben vermag, wie die Bildung des Dibenzyläthers bei der Reduktion von Benzaldehyd zeigt[24], wäre es möglich, daß hier der Äther des Dichlormethyl-dekalols entstanden ist.

Dem Ergebnis der Analyse und dem hohen Molekulargewicht (Mol.gew. 653) nach zu urteilen, müssen sich außerdem noch, wie auch schon mehrfach von anderer Seite[25 26] bei der Hydrierung halogenhaltiger organischer Substanzen mit Palladium beobachtet werden konnte, durch teilweise Ablösung von Halogen intermediär Radikale gebildet haben, die sich zusammenlagerten.

---

[24] Rosenmund u. Zetsche, B 54 (1921), 2038.
[25] Brand u. Horn: Journ. f. pr. Chem. Neue Folge 115, 352 (1927).
[26] Bosche-Heimbürger, B 48 (1915), 458.

Bei Verwendung von **wässriger Kalilauge** oder von Äther, dem etwas Kaliumhydroxyd zugesetzt worden war, wurde **kein** Wasserstoff aufgenommen.

Die passivierende Wirkung der beiden letzten Lösungsmittel läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Tendenz des Palladiums zur Adsorption dieser Lösungsmittel größer ist, als für Wasserstoff[27].

Die Tatsache, daß sich die Substanz in Äther (30 ccm), dem reichlich konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (4 ccm) zugesetzt worden war, in kürzester Zeit hydrieren ließ, bestätigt die Beobachtung **Neunhoeffers**[28], daß die Wirksamkeit des Pd-A-Kohle-Katalysators durch Salzsäure nicht herabgesetzt wird.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrierungszeit.

Ein wesentlicher Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrierungszeit konnte nur beobachtet werden, wenn Palladium oder Platin als Katalysatoren benutzt wurden; dagegen nicht, wenn Platinoxyd Verwendung fand (Tab. I Nr. 1, 2).

Tabelle I.

E = mg Einwage, K = mg Katalysator, L = ccm Lösungsmittel, Z = Hydrierungszeit in Minuten.

Nr.	E	K		L		Z
1	47,2	PtO_2	= 50	5	Eisessig	145
2	43,1	„	= „	7,5	Äthylalkohol	155
3	500	Pd	= 250	35	Methylalkohol	130
4	500	„	= 250	34	Methylalkohol + 1 HBr	30
5	231	„	= 231	25	„ „ + 10 Pyridin	310
6	231	„	= 231	35	Äther	10
7	231	„	= 231	35	Tetrahydrofuran	10
8	231	„	= 231	35	Aqua dest.	65
9	231	„	= 231	31	Äther + 4 konz. HCl	18
10	231	Pt	= 231	35	Äther	285
11	231	„	= 231	35	Eisessig	40

[27] Paal, B 44 (1911), 1018.
[28] Neunhoeffer, B 72 (1939), 438.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Mladenović[29], wonach die Hydrierung organischer Halogenverbindungen in alkalischen Medien rascher verläuft als in neutralen, wurde gefunden, daß ein Zusatz von Säuren verkürzend auf die Hydrierungszeit wirkt (Tab. I, 3, 4).

Bei Verwendung von Palladiumkatalysator haben sich Äther und Tetrahydrofuran als besonders geeignete Lösungsmittel erwiesen (Tab. I 6, 7).

Die Wasserstoffaufnahme.

Zur Umwandlung des 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalins in das 9-Dichlormethyl-dekalol sind 3 Mol Wasserstoff erforderlich.

Der Versuch, Zwischenprodukte der Reduktion zu isolieren, indem die Hydrierung nach der Aufnahme von einem Mol Wasserstoff abgebrochen wurde, ergab neben nichthydriertem Ausgangsmaterial nur das Dichlormethyl-dekalol.

Es konnte beobachtet werden, daß bei allen Hydrierungen mit Platinoxyd und Palladium 10% Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, als berechnet war (Tab. II, 1—9).

Diesem Ergebnis entspricht auch die Feststellung, daß ungefähr 10% des Halogens abgespalten wurden. Chlorfreie oder chlorärmere Produkte konnten aber nicht isoliert werden.

Bei Hydrierungen in der Schüttelente mit sehr langer Hydrierungsdauer muß mit einem Wasserstoffverlust infolge von Undichtigkeiten der Apparatur gerechnet werden. Diese Versuche sind deshalb in Tabelle II nicht mit berücksichtigt worden.

Tabelle II.

Verhältnis der berechneten und gefundenen Werte des Wasserstoffverbrauches:

Nr.	Kat.	Einwage mg	Ber.	Gef.	Verhältnis
1	PtO_2	4,032	1,27	1,40	1 : 1,1
2	„	43,155	13,85	14,40	1 : 1,07
3	„	47,190	14,94	16,40	1 : 1,1

[29] Mladenović, C 34 II (1934), 2354.

Nr.	Kat.	Einwage mg	Ber.	Gef.	Verhältnis
4	„	51,835	16,74	20,60	1 : 1,19
5	Pd	231	73,30	80,00	1 : 1,1
6	„	231	73,00	79,85	1 : 1,1
7	„	231	73,00	85,00	1 : 1,16
8	„	231	73,00	78,50	1 : 1,08
9	„	500	104,20	114,00	1 : 1,1
10	Pt	231	72,50	73,00	1 : 1,006
11	„	231	71,13	74,00	1 : 1,04

Mikrohydrierungen.

Um zu einer einwandfreien Feststellung des Wasserstoffverbrauches zu gelangen, wurden neben den Hydrierungen in der Schüttelente auch solche in der von Slotta[30] konstruierten Mikrohydrieranlage durchgeführt.

Tabelle III.

Mikrohydrierungen.

E = mg Einwage Dichlorketon, K = mg Platinoxyd-Katalysator, L = ccm Lösungsmittel, E = Eisessig, A = Äthylalkohol, t = Temperatur in ° C, p = Barometerstand, Z = Hydrierungszeit in Minuten.

Nr.	E	K	L	T	p	ccm H_2 ber.	ccm H_2 gef.	Z
1	4,032	9,20	5 E	24	760	1,27	1,40	50
2	47,190	49,30	5 E	24	759	14,94	16,40	90
3	43,155	49,40	7,5 A	25	752	13,85	14,40	155
4	51,835	27,80	7,5 A	24	745	16,74	20,60	135

Wasserstoffaufnahme:

1)	Min.	3	6	10	20	30	40	50	
	ccm H_2	1,01	1,15	1,25	1,36	1,38	1,39	1,40	
2)	Min.	3	6	9	12	22	32	42	90
	ccm H_2	4,0	10,7	12,7	13,7	15,9	16,1	16,3	16,4
3)	Min.	3	6	9	12	22	32	42	
	ccm H_2	3,3	6,7	8,3	9,2	10,4	11,7	12,6	
	Min.	52	62	95	155				
	ccm H_2	13,9	14,0	14,2	14,4				

[30] Slotta und Blanke, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 143 (1935).

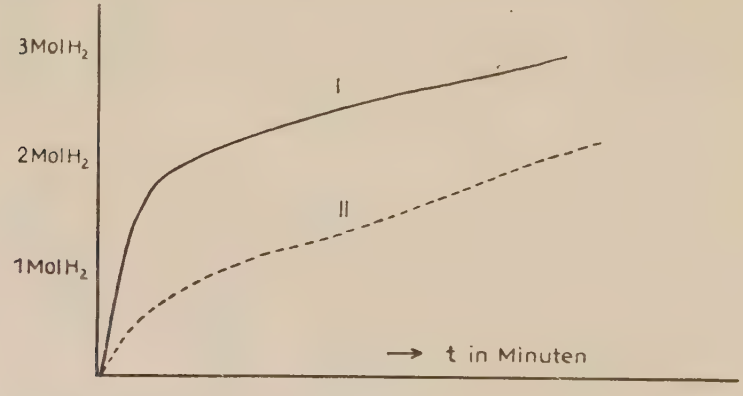
4)	Min.	3	6	9	12	15	18	21
	ccm H_2	4,7	12,4	15,5	16,7	17,3	17,6	17,8
	Min.	31	41	51	86	135		
	ccm H_2	18	18,4	18,7	19,6	20,65		

Bei dieser Apparatur ist mit einem Wasserstoffverlust während der Versuche nicht zu rechnen, es muß also der beobachtete Mehrverbrauch an Wasserstoff durch das Eintreten irgend einer Nebenreaktion bedingt sein.

Da bei der katalytischen Dehalogenierbarkeit Konfigurationsunterschiede, wie sie z. B. bei der cis- und trans-Form eines Stoffes vorliegen, eine Rolle spielen[31], könnte man annehmen, daß bei der Hydrierung verschiedene Formen entstehen, die sich immer im gleichen Mengenverhältnis bilden, und von denen eine, in sehr geringer Menge auftretende, katalytische dehalogenierbar ist, während die anderen der Loslösung des Chlors größten Widerstand entgegensetzen.

Es wäre auch denkbar, daß bei der Reduktion des 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalins aus einem Teil der Moleküle die chlorhaltige Gruppe als Methylenchlorid abgespalten und dieses weiter hydriert wird.

Stellt man die Wasserstoffaufnahme in ihrer Abhängigkeit von der Zeit graphisch dar, so ergeben sich für die Hydrierung in **neutralen** und in **wasserstoffionenhaltigen** Lösungsmitteln Hydrierungskurven wie Kurve I (Fig. I).



[31] Paal, B 64 (1931), 1524.

Die Kurve steigt steil an, bis zwei Mol Wasserstoff aufgenommen sind, um dann bei flachem Verlauf den Endwert zu erreichen.

Von den im ganzen aufgenommenen 3 Molen Wasserstoff werden also zwei sehr rasch und das dritte langsam verbraucht, d. h. der katalytisch erregte Wasserstoff hydriert die C=C-Bindungen im Molekül rascher als die C=O-Bindung.

Werden dem Lösungsmittel säurebindende Stoffe, wie Kaliumhydroxyd oder Pyridin, zugesetzt, so verläuft die Kurve von Anfang an flach (Kurve II, Fig. I). Die Aktivität des Katalysators wird durch diese Stoffe stark herabgesetzt. Die Hydrierungsdauer ist eine bedeutend längere (Tab. I, 3—5).

Tabelle IV.

Wasserstoffaufnahme in neutralem, saurem und alkalischem Lösungsmittel.

Z = Zeit in Minuten, M = ccm Methanol, Substanz: 500 mg Dichlorketon.

Z	35 Methanol	35 M-1HBr	35 M-0.3KOH	25 M-10 Pyrid.
5	50	45	26	25
10	75	100	36	36
15	85	115	40	46
20	95	125	50	54
25	100	130	60	62
30	105	132	62	70
35	106	—	66	74
40	108	—	70	80
45	109	—	72	84
50	110	—	72,5	89
55	111	—	73	92
60	111,5	—	73,2	96

Versuch, das 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalin in das entsprechende Bromderivat überzuführen.

Kelber[32] konnte bei katalytischen Hydrierungen von organischen Halogenverbindungen an Hand vieler Versuche

[32] Kelber, B 54 (1921), 2255.

feststellen, daß Chlorverbindungen im allgemeinen das Halogen wesentlich schwerer entfernen lassen als Bromderivate und daß die Ablösungsgeschwindigkeit mit dem Atomgewicht des Halogens wächst.

Da sich das Dichlormethyl-keton (XI) katalytisch nicht dehalogenieren ließ, wurde versucht, das nach Kelbers Beobachtungen sicherlich leichter dehalogenierbare Dibrommethyl-keton zu synthetisieren. Versuche ergaben, daß sich die Reimer-Tiemannsche Synthese mit Bromoform nicht durchführen läßt.

Es wurde deshalb der Versuch unternommen, das Chlorketon in das entsprechende Bromderivat überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde es mit Natriumbromid mehrere Stunden lang im Bombenrohr erhitzt. Die Substanz setzte sich jedoch nicht um. Auch ein mehrtägiges Kochen am Rückflußkühler führte zu keinem Erfolge.

Nichtkatalytische Reduktionsversuche.

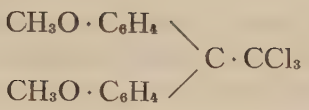
1. Reduktionsversuch mit Natriumalkoholat.

Untersuchungen von K. Brand[33][34] haben ergeben, daß sich Chlor aus einer Reihe organischer Halogenverbindungen mit Na+Alkohol entfernen läßt, während die katalytische Hydrierung und die Einwirkung anderer Reduktionsmittel, wie Devardasche oder Arndsche Legierung oder Zinkstaub und Eisessig zu chlorhaltigen Produkten führt.

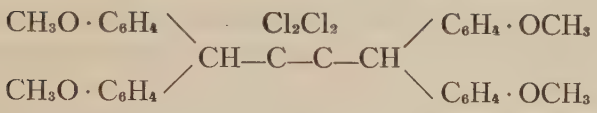
Wurde z. B. das as-Dianisyl-trichloräthan (XXX) mit Pd-Katalysator hydriert, so entstand das Tetraanisyl-tetrachlorbutan (XXXI). Dieses ergab bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ein Gemisch der beiden stereoisomeren Tetraanisyl-dichlorbutene (XXXII). Die Behandlung mit Natriumalkoholat führte endlich zu chlorfreien Produkten und zwar Tetraanisyl-butatrien (XXXIII) und zum 1-p-Anisyl-3-p, p'-dianisyl-methylen-5-methoxy-inden (XXXIV).

---

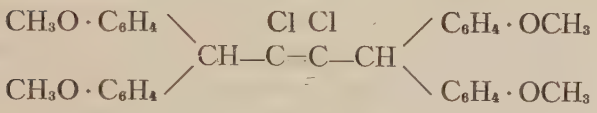
[33] K. Brand u. Horn, Journ. f. pr. Chem. (1927), N. Folge 115, 351.
[34] K. Brand u. Wendel, Journ. f. pr. Chem. (1927), N. Folge 115, 335.



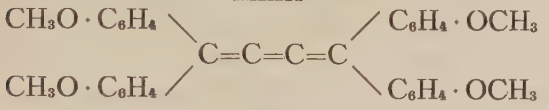
XXX



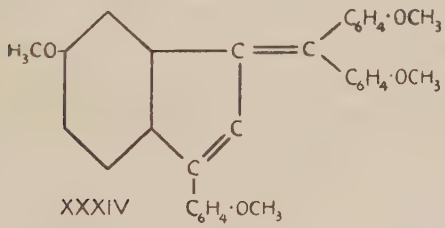
XXXI



XXXII



XXXIII



XXXIV

Mit dem gleichen Erfolge wurde Natriumalkoholat zur Dehalogenierung einer Reihe ähnlicher Verbindungen benutzt.

Durch Einwirkung von überschüssigem Natrium auf die siedende alkoholische Lösung des 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalins gelang es, den größten Teil (ungefähr 90%) des Halogens abzuspalten. Das Reaktionsprodukt stellte eine dunkelbraune, zum Teil verharzende, schmierige Substanz dar. Aus dieser konnte ein neutraler und saurer Bestandteil isoliert werden.

Bei Verwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel entstand als Hauptprodukt ein in Alkalien unlösliches, stark gewürzartig riechendes, zähflüssiges Öl, das halogenfrei war. Es gab weder Alkohol- noch Ketonreaktionen und zeigte keine

Neigung zur Kristallisation. Dem gefundenen Molekulargewicht nach zu urteilen, ist die chlorhaltige Gruppe abgespalten worden.

Neben diesem Produkt hatte sich noch ein hellgelbes, halogenfreies Öl gebildet, das in Sodalösung löslich war. Die Ausbeute war so gering, daß eingehendere Untersuchungen nicht möglich waren.

Wurde an Stelle des Äthylalkohols Amylalkohol genommen, so entstand ein Produkt, das noch reichlich Amylalkohol enthielt und sich von diesem nicht trennen ließ. Es gab nach Oxydation mit CrO_3 ein Gemisch sehr schwer kristallisierender Semicarbazone (Sp 59° und Sp 125°). Diese wurden wieder aufgespalten und das entstandene hellbraune Öl durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Es gab in sehr geringer Ausbeute ein dunkelrotes 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 79°.

Da die Reduktionsprodukte weder Alkohol- noch Ketonreaktionen gaben, wurden sie nicht weiter untersucht.

2. Reduktionsversuch mit Natrium und feuchtem Äther.

Das von Auwers und Winternitz[35] dargestellte 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) hat eine ähnliche Konstitution wie das 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalin (XI). Es ist auch ein cyclisches Keton mit chinolider Struktur, das in para-Stellung zur Ketogruppe eine Dichlormethylgruppe an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom trägt.

Es wurde von verschiedener Seite vergeblich versucht, diese Verbindung völlig zu dehalogenieren.

So versuchten Busch und Stöve[36] zur quantitativen Halogenbestimmung, aber ohne präparative Auswertung, diesen Stoff katalytisch zu dehalogenieren. Aus ihren Untersuchungen geht hervor, daß auch hier das Halogen sehr fest gehalten wird.

---

[35] Auwers und Winternitz, B 35 (1902), 465.
[36] Busch und Stöve, B 49 (1916), 1063.

Es machte sich ein außerordentlich großer Widerstand gegen seine Ablösung bemerkbar. Es gelang ihnen wenigstens zu einem Annäherungswert für Halogen dadurch zu kommen, daß sie den Katalysator wiederholt erneuerten, sobald die Wasserstoffaufnahme ganz nachließ. Eine vollständige Ablösung des Chlors gelang ihnen nicht.

Beim Dichlorketon XI führte eine erneute Zugabe von Katalysator nach der Hydrierung zum Dichlormethyl-dekalol zu keiner weiteren Wasserstoffaufnahme.

Auwers und Lange[37] stellten fest, daß bei der Reduktion des Dichlorcyclohexadienons mit Palladium-Katalysator Chlor nicht abgespalten und der sekundäre Alkohol nicht gebildet wird. Es entstand des 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon.

Auch dieses gesättigte Keton hielt das Chlor sehr fest.

Mehrfache Behandlung mit überschüssigem Natrium in siedendem Alkohol lieferte nur Gemische chlorhaltiger Produkte.

Das gleiche konnte bei Versuchen, unter wechselnden Bedingungen das Chlor mit Natriumamalgam herauszunehmen, beobachtet werden.

Die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Metall verlief ergebnislos.

Zink-Palladium und Chlorwasserstoffsäure verwandelten das Keton in eine Substanz, die sauerstoffrei ist. Es war also statt des Halogens Sauerstoff herausgenommen worden.

Dagegen gelang die Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther. Sie führte zu dem Dimethyl-cyclohexanol.

Die Ausbeute war gering, da sich reichlich hochsiedende Nebenprodukte, vermutlich Pinakone, bildeten.

Nach dieser Methode gelang es also Auwers, das Chlor aus einer Verbindung abzulösen, die nach den verschiedenartigsten, teils sehr energischen Reduktionsmethoden nicht dehalogenierbar gewesen war.

Es wurde deshalb versucht, auch das 6-Keto-9-dichlormethyl-

---

[37] Auwers und Lange, A 401 (1913), 303.

hexahydronaphtalin mit Natrium und feuchtem Äther zu reduzieren. Die mit verschiedenen Natriummengen wiederholten Versuche verliefen alle ergebnislos. In jedem Falle wurde das nicht reduzierte Chlorketon zurückgewonnen, obwohl die Dauer der Einwirkung des Reduktionsmittels auf geringe Substanzmengen (450 mg) bis zu 30 Stunden betrug.

Bemerkenswert ist, daß nicht einmal die Doppelbindungen und die Ketogruppe hydriert wurden.

Auch aus dem 9-Dichlormethyl-dekalol konnte das Halogen mit Natrium und feuchtem Äther nicht abgespalten werden.

Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials wurde unverändert zurückerhalten. Daneben hatte sich in sehr geringer Menge ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl gebildet, das halogenhaltig war und sich in Natronlauge löste.

3. Reduktionsversuch mit Phosphor in Gegenwart von Jod bzw. Jodwasserstoff als Katalysator.

Eines der ältesten und kräftigsten Reduktionsmittel in der organischen Chemie ist die Jodwasserstoffsäure[38]. In neuerer Zeit ist sie aber immer mehr durch bequemere Reduktionsmittel ersetzt worden.

Nun hat Miescher[39] dieses alte Reduktionsverfahren so umgestaltet, daß es zu einem einfach zu handhabenden, billigen Verfahren von mannigfaltiger Anwendungsmöglichkeit geworden ist, dem wegen der damit fast stets erzielten guten Ausbeuten erhöhte präparative Bedeutung zukommt.

Ihre Reduktionswirkung verdankt die Jodwasserstoffsäure ihrem leichten Zerfall in Jod und Wasserstoff. Das bei Reduktionen frei werdende Jod kann durch Zusatz von rotem Phosphor wieder in Jodwasserstoff übergeführt werden:

$$HJ = H + J$$
$$3J + P + 3H_2O = 3HJ + H_3PO_3$$
$$5J + P + 4H_2O = 5HJ + H_3PO_4$$

[38] Houben-Weyl, 3. Auflage, Bd. II, S. 451 ff.
[39] K. Miescher und J. R. Billeter, Helv. 22, 601 (1939).

Jedes Atom Phosphor liefert 3 oder 5 Atome Wasserstoff, je nachdem, ob sich phosphorige Säure oder Phosphorsäure bildet.

Ist genügend Phosphor vorhanden, so wird lediglich dieser verbraucht, und das Jod spielt nur die Rolle eines als Wasserstoffüberträger dienenden Katalysators.

Obwohl in Gegenwart von Phosphor das Jod nur diese Rolle spielt, wurde bisher für Reduktionszwecke fast immer mit überschüssiger, konzentrierter Jodwasserstoffsäure gearbeitet.

Miescher konnte zeigen, daß man in zahlreichen Fällen, wenn ausreichend Phosphor vorhanden ist, auf den Gebrauch der freien Säure verzichten kann. An ihrer Stelle setzt man ein Jodid und Phosphorsäure zu. Konzentrierte Phosphorsäure wurde gewählt, weil sie einen hohen Siedepunkt (150°) hat und die maximale Ausnützung der Reduktionskraft des Phosphors bei höheren Temperaturen eintritt. Man kann jede Säure nehmen, die nicht von Jodwasserstoff reduziert wird.

Miescher reduzierte Stoffe mit aktivierten Kohlenstoffdoppelbindungen, α-Oxysäuren, Ketosäuren, Sulfonsäurederivate und spaltete Phenoläther.

Obwohl sich die zu reduzierenden Substanzen in der Säure im allgemeinen wenig oder gar nicht lösten, ging die Reduktion glatt vonstatten.

Seine Methode ist an organischen Halogenverbindungen noch nicht versucht worden.

Hier wurde der Versuch unternommen, das 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalin durch mehrstündiges Erhitzen in konzentrierter Phosphorsäure in Gegenwart von Kaliumjodid und rotem Phosphor zu reduzieren.

Die Reduktion nach Miescher ergab in guter Ausbeute ein bräunliches, bald erstarrendes Öl. Nach mehrfacher Reinigung mit Tierkohle wurde ein in weißen Nadeln kristallisierender Stoff vom Schmelzpunkt 60° erhalten. Er war halogenfrei, löslich in Natronlauge und roch typisch nach Tetralol. Die Phenolische Oxygruppe konnte durch Kupplung mit Diazobenzolsulfosäure nachgewiesen werden. Der Mischschmelzpunkt mit Tetralol gab keine Depression.

Bei diesem Reduktionsprozeß ist also unter Lösung einer einfachen Kohlenstoffbindung die Dichlormethylgruppe, wahrscheinlich als Methylenchlorid, abgespalten und Tetralol zurückgebildet worden.

Das Methylenchlorid konnte nicht nachgewiesen werden. Es kann infolge seiner Leichtflüchtigkeit (Sp 41°) verdampft sein. Es wäre auch denkbar, daß es nach der Reaktion beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser zum Auflösen der Mineralsalze zu Formaldehyd verseift wurde.

$$CH_2Cl_2+H_2O = HCHO+2HCl$$

Es wurde bei dieser Reduktion die Ketogruppe nicht zur sekundären Alkoholgruppe reduziert und die aromatische Struktur des Ringes A wieder hergestellt.

Wurde der Versuch mit verdünnter Phosphorsäure angestellt, so trat keine Reduktion ein und das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten.

Die Abspaltung der durch die Reimer-Tiemannsche Synthese in ein para-alkyliertes Phenol eingeführten Dichlor-methylgruppe beobachtete auch Auwers[37] bei der Reduktion des Dichlor-cyclohexadienons durch nascierenden Wasserstoff. Er fand, daß die chlorhaltige Gruppe abgespalten und p-Kresol und Methylenchlorid gebildet wurden.

4. Reduktionsversuch mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther.

Als Methode, mit der es möglich war, einen angulären Substituenten am Kohlenstoffatom 9 des Dekalinringsystems zu reduzieren, hatte sich das Reduktionsverfahren mit **Aluminiumamalgan** und feuchtem **Äther** erwiesen.

W. Hückel und M. Blohm[40] reduzierten damit das 9-Nitroso-10-chlor-dekalin. Die am Kohlenstoff-Atom 9 sitzende Nitrosogruppe wurde zur Aminogruppe reduziert und das Chlor am Kohlenstoff 10 als Salzsäure abgespalten, so daß das ungesättigte Amin entstand.

Wurden das 9-Dichlormethyldekalol(3) und das 6-Keto-9-

[40] W. Hückel und M. Blohm, A 502 (1933), 114.

dichlormethyl-hexahydronaphtalin der Einwirkung von Aluminiumamalgam und feuchtem Äther ausgesetzt, so wurde in beiden Fällen kein Halogen abgespalten und die Verbindungen wurden unverändert wieder zurückerhalten.

Auch eine sehr lange Einwirkung des Reduktionsmittels, ermöglicht durch Anwendung größerer Amalgammengen, die im Verlauf mehrerer Tage in Portionen zugesetzt wurden, änderte nichts an diesem Ergebnis.

5. Reduktionsversuch mit Zinkstaub und Eisessig.

Die Reduktion 9-substituierter Dekaline ist auch durch Erwärmen mit Zinkstaub in Eisessiglösung durchführbar. Nametkin[41] konnte so das tertiäre Nitro-dekalin reduzieren.

Der Lösung des 9-Dichlormethyl-dekalols in Eisessig wurde Zinkstaub und außerdem noch Bromwasserstoffsäure zugesetzt in der Annahme, daß bei gleichzeitiger Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs ein Austausch der Chlor- gegen Bromatome eher möglich sei. Es wurde bei diesem Versuch eine Dehalogenierung des angulären Substituenten oder eine Umwandlung des Chlorderivates in die Bromverbindung erwartet.

Das Reduktionsprodukt war eine halogenhaltige ölige Verbindung von gelber Farbe, die bald erstarrte, aber nicht zur Kristallisation zu bringen war. Nach der Oxydation mit Chromsäure ergab sie ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 184°, das schwachgelblich gefärbt war. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 183° schmelzenden weißen Semicarbazon des 9-Dichlormethyl-dekalons(3) ergab nur eine unbedeutende Depression (Mischschmelzpunkt: 181,5°).

Das bei diesem Versuch als Ausgangsmaterial dienende bei 76° schmelzende Dichlormethyldekalol ist bei dieser Behandlung offensichtlich in das bei Zimmertemperatur flüssige Isomere verwandelt worden.

Das Dichlorketon XI wurde durch nascierenden Wasserstoff nicht verändert.

---

[41] Nametkin und Madaeff-Ssitscheff, B 59 (1926), 370.

6. Versuch, das Halogen durch Silberacetat abzuspalten.

Wurde eine Lösung des 9-Dichlormethyldekalols in verdünnter Essigsäure mit Silberacetat versetzt und mehrere Stunden im Dunklen auf dem Wasserbade erhitzt, so entstand eine braune, zähflüssige Verbindung, die halogenhaltig und in Alkalien unlöslich war. Sie gab **ohne** vorherige Oxydation ein Dinitrophenyl-hydrazon, das sich in kleinen rotbraunen Kristallen abschied, die bei 109° schmolzen.

Die Bildung des Phenylhydrazons kann nicht erklärt werden. Eine Oxydation der sekundären Alkoholgruppe des Dekalols zur Ketogruppe ist unter diesen Bedingungen unmöglich, und eine Verseifung der Dichlormethylgruppe zur Aldehydgruppe kann nicht eingetreten sein, da bei der Reaktion kein Chlorsilber gebildet wurde.

Das 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalin setzte sich bei dieser Behandlung mit Silberacetat nicht um.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Ausgangsmaterial für die Darstellung des 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalins war ein durch mehrmalige Wasserdampfdestillationen gereinigtes ar. Tetrahydro-β-naphtol (Tetralol) vom Schmelzpunkt 60° und vom Siedepunkt 264° (759 mm).

Darstellung des 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalins (XI).

20 g Tetralol werden in 400 ccm Methylalkohol und 150 ccm Chloroform gelöst und zum Sieden erhitzt. In einer Stickstoffatmosphäre läßt man im Verlauf von 4 Stunden unter Rühren und verminderter Wärmezufuhr eine Lösung von 250 g reinem Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser zutropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich rot. Nach dem Zufließen der Kalilauge wird noch eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Kaliumchlorid

abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit wird mit dem Filtrat vereinigt.

Das Lösungsmittel und das nicht umgesetzte Chloroform werden im Vakuum abdestilliert, und der alkalische Rückstand in Äther gelöst.

Um noch beigemengtes Tetralol abzutrennen, wird die ätherische Lösung mehrmals mit 2 n-Natronlauge und zum Schluß einige Male mit Wasser durchgewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat gut getrocknet.

Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt eine braune, ölige Flüssigkeit zurück, aus der nach Übergießen mit wenig heißem Aceton das Dichlorketon XI kristallisiert. Es wird durch Auswaschen mit wenig eisgekühltem Äther und Umfällen aus Aceton-Wasser gereinigt. Bei der Schmelzpunktbestimmung unter dem Polarisationsmikroskop kann man kurz vor dem Schmelzen eine charakteristische Umwandlung in Rhomboeder und das Auftreten leuchtender Interferenzfarben beobachten. Der Schmelzpunkt liegt bei 169°.

Ausbeute: 3,2 g glänzende weiße Blättchen, die in Alkalien unlöslich, in Aceton und Benzol leicht und in Äther und Alkohol etwas schwerer löslich sind.

Die Substanz enthält Halogen, das durch die Beilsteinprobe nachgewiesen werden kann und gibt Ketonreaktionen. Besonders leicht bildet sich ein gut kristallisierendes 2,4 Dinitrophenylhydrazon.

4,994 mg Substanz: 10,495 mg CO_2, 2,340 mg H_2O
$C_{11}H_{12}OCl_2$: Ber.: C = 57,2%, H = 5,2%;
gef.: C = 57,4%, H = 5,2%.
8,603 mg Substanz: 10,457 mg AgCl.
Ber.: Cl = 30,7%, gef.: Cl = 30,1%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

Als Lösungsmittel wurde frisch destilliertes, thiophenfreies Benzol verwandt.

Einwage Benzol: G = 16,1572 g
Einwage Substanz: g = 0,1369 g

Schmelzpunkt Benzol: = 5,058° B
Schmp. Benzol-Substanz: = 4,856° B
Schmp.erniedrigung: = 0,202° B
Molekulargewicht: Ber.: 231,0
gef.: 231,4.

2,4 Dinitrophenylhydrazon des Dichlorketons XI.

100 mg Dichlorketon werden in wenig Methylalkohol gelöst und mit der gleichen Menge einer Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 100 ccm Methylalkohol + 2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich das 2,4-Dinitrophenylhydrazon in kleinen, derben, roten Kristallen ab, die bei 100° schmelzen.

Katalytische Hydrierung des Dichlorketons XI.

a) Lösungsmittel: **Methylalkohol.**

500 mg Dichlorketon XI in 35 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit 250 mg Palladium-Aktiv-Kohle hydriert. In 70 Minuten werden 114 ccm Wasserstoff (berechnet 104 ccm) aufgenommen. Es wird vom Katalysator abfiltriert, und das Lösungsmittel abdestilliert.

Es bleiben 210 mg einer gelben, öligen Flüssigkeit zurück, die mit wenig Benzin (Kp 50—60°) übergossen wird. Nach einigen Stunden scheiden sich Kristalle in Form von kurzen, dicken, farblosen Bälkchen ab. Sie werden abgesaugt und mit wenig eisgekühltem Benzin gewaschen.

Nach Reinigung durch mehrmaliges Auflösen in heißem Methylalkohol und Ausfällen durch vorsichtiges Anspritzen mit Wasser, wobei die Substanz erst nach längerem Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwandung kristallin wird, liegt der Schmelzpunkt bei 100°.

Ausbeute: 167 mg.

4,911 mg Substanz: 10,080 mg CO_2, 3,340 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}OCl_2$: Ber.: C = 55,70% H = 7,59%;
gef.: C = 55,97% H = 7,60%.

7,759 mg Substanz: 9,280 mg AgCl.

Ber.: Cl = 29,95%, gef.: Cl = 29,58%.

Nach Verdampfen des Benzins bleiben noch 30 mg eines hellgelb gefärbten, kampferähnlich riechenden Öles zurück, das halogenhaltig ist.

b) Lösungsmittel: **Hydrieräther.**

Darstellung des Hydrieräthers.

500 ccm Äther werden mit 125 ccm 50prozentiger Kaliumhydroxydlösung einige Stunden geschüttelt. Die ätherische Schicht wird abgehoben, mit Wasser gut ausgewaschen, eine Stunde über Natrium am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und über Natrium abdestilliert.

Hydrierung.

231 mg Dichlorketon XI (= 0,001 Mol) werden in 35 ccm Hydrieräther gelöst und mit 231 mg Pd-A-Kohle hydriert.

Wasserstoffaufnahme: 79,3 ccm (berechnet 73,0 ccm) in 10 Min.

Aufarbeitung wie bei Hydrierung a.

Erhalten: 90 mg farblose Nädelchen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton schmelzen sie bei 76°.

5,147 mg Substanz: 10,515 mg CO_2, 3,490 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}OCl_2$: Ber.: C = 55,70%, H = 7,59%;

gef.: C = 55,78%, H = 7,59%.

c) Lösungsmittel: **Alkoholische Kalilauge.**

Darstellung der alkoholischen Kalilauge.

0,3 g Kaliumhydroxyd werden in 35 ccm 80%igem Methylalkohol gelöst. Die Lösung muß kurz vor ihrer Verwendung bereitet werden, da ältere Lösungen Aldehydharz enthalten, das nachteilig auf den Katalysator wirkt[42].

Hydrierung.

231 mg Dichlorketon XI werden mit 231 mg Pd-A-Kohle hydriert.

[42] Busch und Stöve, B 49 (1916), 1065, Anmerkung 2.

Die Wasserstoffaufnahme erfolgt sehr langsam. In 700 Minuten werden 90 ccm Wasserstoff aufgenommen, in weiteren 400 Minuten noch 12 ccm, so daß der Gesamtverbrauch 102 ccm (berechnet 73 ccm) beträgt.

Es resultieren 60 mg eines halogenhaltigen, gelben, gewürzartig riechenden Öles, das weder Keton noch Alkoholreaktionen gibt.

5,059 mg Substanz: 13,475 mg CO_2, 4,490 mg H_2O.
$C_{11}H_{18}OCl_2$: Ber.: C = 55,70%, H = 7,59%;
gef.: C = 72,62%, H = 9,88%.
20,590 mg Substanz: 5,450 mg AgCl.
ber.: Cl = 29,95%, gef.: Cl = 6,55%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

Lösungsmittel:	Thiophenfreies Benzol
Einwage Benzol:	16,7294 g
Einwage Substanz:	0,1013 g
Gefrierpunkt Benzol:	2,998° B
Gefrierpunkt Lösung:	2,950° B
Gefrierpunktserniedrigung:	0,048° B

Molekulargewicht: 653,46
(Mol.gew. der Ausgangssubstanz: 231).

Veresterung des Dichlormethyldekalols mit Dinitrobenzoylchlorid.

200 mg Dinitrobenzoylchlorid werden in 5 ccm Pyridin gelöst und 100 mg Dichlormethyldekalol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann 1 Stunde auf dem Waserbade erhitzt. Es wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Schicht wird zur Entfernung des Pyridins mit Chlorwasserstoffsäure, und zur Entfernung des überschüssigen Dinitrobenzoylchlorids mit Natronlauge und mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und der Äther abdestilliert. Es bleibt das unveränderte Dichlormethyldekalol zurück.

Auch bei fünfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade tritt keine Umsetzung ein.

Oxydation des 9-Dichlormethyl-dekalols.

I. Oxydation des kristallinen Anteils.

237 mg (= 0,001 Mol) Dichlormethyldekalol werden in wenigen Tropfen Eisessig gelöst, tropfenweise mit einer Lösung von 80 mg Chromtrioxyd in wenig Wasser und Eisessig versetzt und drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 190 mg gelbliches, zähflüssiges Öl, das Ketonreaktionen gibt. Es wird durch Hochvakuumdestillation gereinigt.

Semicarbazon des Oxydationsproduktes.

100 mg des Ketons werden in Metyhlalkohol gelöst, 500 mg Semicarbazid und 300 mg Natriumacetat zugegeben und mit soviel Wasser versetzt, daß sich gerade alles löst. Die Lösung wird zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das gebildete Semicarbazon wird durch Einspritzen von Wasser zur Kristallisation gebracht.

Erhalten: 30 mg kurze farblose Nädelchen.

Sie werden durch Umkristallisieren aus Methanol-Wasser gereinigt.

Schmelzpunkt: 183°.

4,881 mg Substanz: 9,040 mg CO_2, 2,900 mg H_2O.

$C_{12}H_{19}OCl_2N_3$: Ber.: C = 49,32 %, H = 6,51 %;
gef.: C = 50,51 %, H = 6,64 %.

2,748 mg Substanz: 0,285 ccm N_2 bei 19,5° und 756 mm;
Ber.: N = 14,38 %, gef.: N = 11,78 %.

II. Oxydation des öligen Anteils.

270 mg des kampferähnlich riechenden Öles werden, wie angegeben, mit 93 mg CrO_3 oxydiert. Es resultiert ein gelbes Öl, das durch Hochvakuumdestillation gereinigt wird. Es gibt Keton-

reaktion. Das Keton wird in das Semicarbazon übergeführt. Schmelzpunkt des Semicarbazons: 183°.

Der Mischungsschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des kristallinen Anteils gibt keine Depression.

Reduktionsversuch mit Natrium und feuchtem Äther.

I. Reduktion des Dichlorketons.

450 mg 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalin werden in 25 ccm Äther, der mit Wasser gesättigt ist, gelöst, und 750 mg kleinster Natriumschnitzel zugegeben. Wenn nach einigen Stunden die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, werden von Zeit zu Zeit einige ccm feuchten Äthers zugegeben, wobei kräftig umgeschüttelt wird. Nach 10stündiger Versuchsdauer wird vorsichtig Wasser hinzugefügt, bis alles Natrium verbraucht ist. Die ätherische Schicht wird mit Natriumsulfat getrocknet.

Nach Abdampfen des Äthers bleibt das nicht umgesetzte Keton zurück.

II. Reduktion des 9-Dichlormethyl-dekalols.

400 mg 9-Dichlormethyl-dekalol werden, wie oben angegeben, mit Natrium und feuchtem Äther reduziert. Das Reduktionsprodukt ist eine zähflüssige, bräunliche Substanz, die beim Anspritzen mit wenig Benzin (Kp 50—60°) zum größten Teil kristallisiert.

Der kristallisierte Anteil (230 mg) erweist sich als nicht umgesetztes 9-Dichlormethyl-dekalol. Daneben hat sich in geringer Menge (12 mg) ein halogenhaltiges braunes Öl gebildet, das in Natronlauge löslich ist.

Reduktion mit Natrium/Alkohol.

600 mg Dichlorketon werden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und langsam 5 g Natrium in kleinen Portionen zugegeben. Bei Verlangsamung der Reaktion werden jedes Mal 5 ccm absoluter Alkohol zugegeben (insgesamt 45 ccm). Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß 3 Stunden auf dem Wasserbade

und weitere 2 Stunden im Babotrichter zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols bleibt eine dunkelbraune, zum Teil verharzende, schmierige Substanz zurück. Diese wird in Äther gelöst und die Lösung mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt.

Aus der wässrigen Schicht werden die abgespaltenen Chlorionen mit Silbernitrat ausgefällt.

Gesamtchlorgehalt der

Ausgangssubstanz: 0,1844 g
Abgespalten: 0,1731 g (0,700 g AgCl)
= 93,81 %.

Die gut gewaschene ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert (zum Schluß im Vakuum).

Erhalten: 375 mg stark gewürzartig riechendes zähflüssiges, braunes Öl. Es ist in Alkalien unlöslich und gibt weder Alkohol- noch Ketonreaktion. Es enthält kein Chlor und zeigt keine Neigung zur Kristallisation.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

Lösungsmittel: Dioxan.
Einwage Dioxan: 19,5118 g
Gefrierpunkt Dioxan: 5,116° B
Einwage Substanz: 0,1186 g
Gefrierpunktserniedrigung: 0,160° B
Molekulargewicht: 189,9.

Neben dem dunkelbraunen, gewürzartig riechenden Öl, bildet sich in sehr geringer Menge ein hellgelbes, halogenfreies Öl, das in Alkalien löslich ist.

Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff.

300 mg Dichlorketon werden mit 300 mg Kaliumjodid (20 % der Theorie) und 1 g rotem Phosphor (ber. 0,17 g) in 50 ccm konzentrierter Phosphorsäure 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zur Auflösung der Mineralsalze etwas Wasser zugegeben und der unverbrauchte Phosphor abfiltriert.

Das Filtrat wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natriumthiosulfatlösung und Wasser gewaschen,

über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es bleibt ein braunes, bald erstarrendes Öl zurück, das halogenfrei ist. Wird seine Lösung in Aceton bis zur Entfärbung mit Tierkohle behandelt, so bleibt nach Verdampfen des Lösungsmittels eine zähflüssige, farblose Substanz zurück, die nach einigen Wochen kristallin wird.

Ausbeute: 120 mg farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 60°. Sie sind löslich in Alkalien und riechen nach Tetralol. Der Mischschmelzpunkt mit Tetralol zeigt keine Depression.

Diese Reduktion gelingt nur mit ganz konzentrierter Phosphorsäure. Wird ihr Wasser zugesetzt (5:1), so tritt keine Reaktion ein, das Dichlorketon wird unverändert zurückerhalten.

Nachweis der phenolischen Oxygruppe:

Wird die Lösung des Reduktionsproduktes in Sodalösung mit einigen Tropfen einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure versetzt, so tritt eine intensive Rotfärbung auf.

Reduktionsversuch mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther.

Darstellung von Aluminiumamalgam.

Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zur starken Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser abgespült. Dann läßt man darauf ein bis zwei Minuten lang eine halbprozentige Sublimatlösung einwirken und wiederholt beide Operationen nochmals. Dann werden die Späne sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült. Das aktivierte Aluminium wird unter niedrigsiedendem Petroläther aufbewahrt.

I. Reduktion des Dichlorketons.

500 mg Dichlorketon werden in 125 ccm Äther gelöst. Dazu werden 200 mg amalgamiertes Aluminium und einige Tropfen Wasser gegeben. Es setzt sofort Wasserstoffentwicklung ein. Sobald diese nachläßt, werden wieder einige Tropfen Wasser zugegeben. Nach 6 Stunden erfolgt eine erneute Zugabe von 250 mg amalgamierten Aluminiums.

Nach 15 Stunden wird vom ausgefallenen Aluminiumhydroxyd abfiltriert, und dieses wird mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das nicht umgesetzte Keton zurück.

II. Reduktion des Dichlormethyldekalols.

Auch das Dichlormethyl-dekalol läßt sich nicht mit Aluminiumamalgam dehalogenieren.

Reduktion mit Zink und Eisessig.

I. Reduktion des Dichlorketons.

300 mg Dichlorketon werden in 4 ccm Eisessig gelöst, mit Zinkstaub versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es wird vom überschüssigen Zink abfiltriert. Aus dem Filtrat wird durch Versetzen mit Wasser eine kristalline Verbindung abgeschieden, die sich als nicht umgesetztes Chlorketon erweist.

II. Reduktion des Dichlormethyl-dekalols.

200 mg Dichlormethyl-dekalol werden in 1,5 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm 66prozentiger Bromwasserstoffsäure und feinster Zinkwolle versetzt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird das überschüssige Zink abfiltriert und das Reaktionsgemisch ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 108 mg gelbliche, halogenhaltige Flüssigkeit. Nach Oxydation mit CrO_3 gibt sie Ketonreaktionen.

Das Semicarbazon ist schwachgelblich gefärbt und schmilzt bei 184°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Dichlormethyl-dekalons zeigt die geringe Depression von 1,5°.

Versuch der Chlorabspaltung durch Silberacetat.

100 mg Dichlormethyl-dekalol werden in 5 ccm Eisessig gelöst, mit 250 mg Silberacetat und 10 ccm Wasser versetzt und 5 Stunden auf dem Wasserbade im Dunklen erhitzt. Darauf wird mit Wasser und Methylalkohol verdünnt. Der Eisessig

und der Alkohol werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Es bleiben 32 mg einer zähflüssigen braunen Substanz zurück, die chlorhaltig und in Alkalien unlöslich ist. Sie gibt ohne vorherige Oxydation ein Dinitrophenylhydrazon, das sich in kleinen, rotbraunen Kristallen abscheidet, die bei 109° schmelzen.

Wird das Dichlorketon auf die gleiche Art mit Silberacetat behandelt, so wird es unverändert zurückerhalten.

Versuch der Überführung des Chlorketons in das Bromketon.

I. 200 mg Chlorketon und 500 mg Kaliumbromid werden in wenig Aceton-Wassergemisch gelöst, in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 4 Stunden auf 125° erhitzt.

Das Chlorketon setzt sich nicht um.

II. 500 mg Chlorketon werden in wenig Aceton gelöst, mit 2,5 g Kaliumbromid versetzt und 2 Tage auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Nach Abdampfen des getrockneten Äthers bleibt das nicht umgesetzte Chlorketon zurück.

6-Oxytetralon-(1).

20 g 6-Methoxytetralon werden in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 200 ccm konstantsiedender Bromwasserstoffsäure versetzt und 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Versetzen der dunkelrot verfärbten Lösung mit Wasser scheidet sich beim Abkühlen Oxytetralon ab. Durch Lösen in 2 n Natronlauge wird noch beigemengtes Methoxy-tetralon abgetrennt. Die alkalische Lösung wird dann nahezu neutralisiert, mit Kohle geklärt und angesäuert. Es kristallisiert Oxytetralon in schwachgelben Nadeln. Nach zweimaligem Umlösen aus Methanol-Wasser (1:3) liegt der Schmelzpunkt bei 150°.

Ausbeute: 9,3 g.

Reimer-Tiemannsche Synthese mit Oxytetralon.

10 g Oxytetralon werden in 200 ccm Methanol und 50 ccm Chloroform gelöst und zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung läßt man unter Rühren im Verlauf von 3 Stunden eine Lösung von 60 g Kaliumhydroxyd in 80 ccm Wasser zutropfen. Nach dem Abkühlen wird das abgeschiedene Kaliumchlorid abgesaugt, das Lösungsmittel und das nicht umgesetzte Chloroform im Vakuum abdestilliert.

Der Rückstand wird in Äther gelöst, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert.

Es bleibt in geringer Menge eine braune, ölige Flüssigkeit zurück. Sie ist halogenfrei und gibt Ketonreaktionen.

Schmelzpunkt des Semicarbazons 250°.

Das Semicarbazon des Oxytetralons schmilzt bei 208°.

Reimer-Tiemannsche Synthese mit der racem. [6-Oxy-tetralyl-(1)]-essigsäure.

4,5 g Oxytetralyl-essigsäure werden in 100 ccm Methanol und 35 ccm Chloroform gelöst. In die zum Sieden erhitzte Lösung läßt man unter ständigem Rühren im Verlauf von 90 Minuten eine Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser zutropfen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie oben angegeben.

Man erhält 450 mg schwachgelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 142°. Sie enthalten kein Halogen. Nach der Reinigung durch Hochvakuumdestillation liegt der Schmelzpunkt bei 135°. (Schmelzpunkt der Oxytetralyl-essigsäure: 138,5°.)

5,030 mg Substanz: 12,825 mg CO_2, 3,060 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_4$: Ber.: C = 66,66%, H = 6,03%;

$C_{12}H_{14}O_3$: Ber.: C = 69,87%, H = 6,85%;

gef.: C = 69,86%, H = 6,80%;

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

Einwage Dioxan:	19,8178 g
Gefrierpunkt Dioxan:	5,118° B

Einwage Substanz:	0,0950 g
Gefrierpunktserniedrigung:	0,100 ° B
Molekulargewicht:	239.

Darstellung der [6-Oxynaphtyl-(1)]-essigsäure.

I. Dehydrierung des [6-Methoxy-tetrahydro-naphtalin]-essigsäuremethylesters.

60 g des Methylesters werden mit 16 g Schwefel im Ölbad erhitzt. Bei 210 ° beginnt eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, die nach ungefähr 1,5 Stunden beendet ist.

II. Verseifung des Esters.

Der bei der Dehydrierung gebildete Ester wird in 100 ccm Methanol gelöst, mit der Lösung von 30 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser versetzt und durch zweistündiges Kochen am Rückflußkühler verseift. Der Alkohol wird abdestilliert. Der alkalische Rückstand wird zur Entfernung von nicht verseiftem Ester mit Äther durchgeschüttelt und die Säure durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure ausgefällt.

Zur Reinigung wird die Säure in Natronlauge gelöst und das Natriumsalz durch Zugabe von gesättigter Natriumhydroxydlösung abgeschieden. Das Natriumsalz wird abgesaugt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und in heißem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung wird die freie Säure durch Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefällt.

Ausbeute: 34,5 g silbergrau glänzender Blättchen. Nach Reinigung durch dreimalige Abscheidung des Natriumsalzes liegt der Schmelzpunkt bei 154,5 °.

3,700mg Substanz: 9,790 mg CO_2, 1895 mg H_2O.

$C_{13}H_{12}O_3$: Ber.: C = 72,19%, H = 5,6%;

gef.: C = 72,16%, H = 5,7%;

III. Entmethylierung der Säure.

17 g Methoxysäure werden in 150 ccm Eisessig gelöst, mit 60 ccm 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt und 6 Stunden zum Sieden erhitzt.

Die Säure wird durch Lösen in Sodalösung und Ausfällen

mit Säuren und Abscheidung des Natriumsalzes (wie oben angegeben) gereinigt.

Nachweis der Oxygruppe:

Beim Versetzen einer Lösung der Oxysäure mit wenigen Tropfen einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure tritt eine intensive Rotfärbung auf.

Ausbeute: 12,6 g seidig glänzender langer Nadeln, die bei 195° schmelzen.

4,906 mg Substanz: 12,185 mg CO_2, 1,890 mg H_2O.

$C_{12}H_{12}O_3$: Ber.: C = 70,59%, H = 4,99%;
gef.: C = 67,74%, H = 4,31%;

Reimer-Tiemannsche Synthese mit 6-Oxynaphtyl-1-essigsäure.

10 g Oxynaphtyl-essigsäure werden in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 75 ccm Chloroform versetzt und zum Sieden erhitzt. Im Verlauf von 2½ Stunden läßt man unter Rühren eine Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 125 ccm Wasser zutropfen. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird das abgeschiedene Kaliumchlorid abgesaugt. Das Lösungsmittel wird abgedampft und die Säure durch Ansäuern ausgefällt. Sie wird durch Hochvakuumdestillation gereinigt.

Siedepunkt (bei 0,05 mm) 158°.

Ausbeute: 3,6 g farblose lange Nadeln.

Schmelzpunkt 185°.

Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf alkalische Tetralollösung.

10 g Tetralol werden in 200 ccm Alkohol und 85 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. In die heiße Lösung läßt man unter Rühren eine Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 125 ccm Wasser im Verlauf von 3 Stunden zutropfen. Darauf wird noch eine Stunde zum Sieden erhitzt. Es erfolgt keine Abscheidung von Kaliumchlorid. Nach Abdestillieren des Alkohols und des nicht umgesetzten Tetrachlorkohlenstoffs läßt sich aus der zurückbleibenden alkalischen Lösung das unveränderte Tetralol mit Salzsäure ausfällen.

Einwirkung von Methylenchlorid auf alkalische Tetralollösung.

Versuch I: Eine Lösung von 11 g Tetralol in 175 ccm Methanol wird mit 78 ccm Methylenchlorid versetzt. Hierzu läßt man im Verlauf von 4 Stunden eine Lösung von 125 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Wasser zutropfen.

Das Reaktionsprodukt ist eine braune, zähflüssige Substanz, die halogenfrei ist. Sie ist bis auf einen sehr geringen Rest in Natronlauge löslich und läßt sich nach zweimaliger Reinigung durch Hochvakuumdestillation zur Kristallisation bringen, wenn man sie in einer Kältemischung mit wenig tiefsiedendem Benzin anspritzt.

Ausbeute: 6,2 g farblose Leisten, die bei 60,5° schmelzen. Sie erweisen sich als nicht umgesetztes Tetralol.

Der in Natronlauge unlösliche Teil (20 mg) ist ein dunkelbraunes halogenfreies Öl, das sich nicht zur Kristallisation bringen läßt und weder Keton- noch Phenolreaktionen gibt. Es verharzt nach einiger Zeit.

Versuch II: Eine Lösung von 10 g Tetralol in 150 ccm Methanol, 80 ccm Methylenchlorid und eine Lösung von 60 g Kaliumhydroxyd in 70 ccm Wasser werden in einem Autoklaven 6 Stunden auf 130° erhitzt.

Versuchsergebnis wie bei Versuch I.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

A. Ergebnisse der Reimer-Tiemannschen Synthesen:

Bei der Chloroformreaktion nach Reimer-Tiemann verhält sich das ar. Tetrahydro-β-naphtol im Gegensatz zum β-Naphtol wie ein para-alkyliertes Phenol und liefert dementsprechend das 6-Keto-9-dichlormethyl-1, 2, 3, 4, 6, 9-hexahydronaphtalin. Mit der Synthese dieser Verbindung ist es zum ersten Male gelungen, unmittelbar in ein Naphtalinderivat ein Kohlenstoffatom in angulärer Stellung einzufügen.

Wird an Stelle des Chloroforms Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid oder Bromoform verwendet, so tritt keine Reaktion ein.

Die anguläre Dichlormethylgruppe läßt sich auf dem angegebenen Wege wohl in das 6-Oxy-tetralin, nicht aber in das 6-Oxy-tetralon-(1), in die [6-Oxy-tetralyl-(1)]-essigsäure und die [6-Oxy-naphtyl-(1)]-essigsäure einführen.

Die 6-Oxy-naphtyl-essigsäure wurde aus dem 6-Methoxy-tetrahydronaphtalin-essigsäuremethylester durch Dehydrierung, Verseifung und Entmethylierung dargestellt.

B. Ergebnisse der katalytischen Hydrierungen:

Die Hydrierung des 6-Keto-dichlormethyl-hexahydro-naphtalins mit Platin-, Platinoxyd- und Palladiumkatalysator in Eisessig, Äther, Tetrahydrofuran, Pyridin, Alkohol und Wasser führt zur Bildung des 9-Dichlormethyl-β-dekalols.

Es bilden sich, je nach der Art des Lösungsmittels, verschiedene Isomere, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden.

Die Hydrierungsdauer ist sehr verschieden und von der Art des Lösungsmittels und des Katalysators abhängig.

Von den aufgenommenen 3 Molen Wasserstoff werden zwei schnell und das dritte langsam verbraucht, d. h. die beiden C=C-Bindungen im Molekül werden bedeutend rascher hydriert als die C=O-Bindung.

Wird dem Lösungsmittel Pyridin zugesetzt, so erfolgt die Wasserstoffaufnahme gleichmäßig langsam.

Bei Verwendung von alkoholischer Kalilauge als Lösungsmittel entstehen chlorhaltige Polymerisationsprodukte.

In stark alkalischer Lösung wird kein Wasserstoff aufgenommen.

Eine Dehalogenierung konnte durch katalytische Hydrierung nicht erreicht werden.

C. Ergebnisse der nichtkatalytischen Reduktionsmethoden:

Die Behandlung des 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalins mit überschüssigem Natrium in siedendem Alkohol liefert ein chlorfreies Produkt, dessen Molekulargewicht 189

beträgt. Da es weder Alkohol- noch Ketonreaktionen gibt, wurde es nicht weiter untersucht.

Mehrstündiges Erhitzen des 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalins in konzentrierter Phosphorsäure in Gegenwart von Kaliumjodid und rotem Phosphor führt zu einer Abspaltung der chlorhaltigen Gruppe und zur Rückbildung des Tetralols.

Reduktionsversuche mit Aluminiumamalgam und mit Natrium in feuchtem Äther verlaufen ergebnislos.

Die Einwirkung von Zink und Eisessig verwandelt das bei 76° schmelzende Dichlormethyl-dekalol in das bei Zimmertemperatur flüssige Isomere.

Das 6-Keto-9-dichlormethyl-hexahydronaphtalin wird von nascierendem Wasserstoff nicht angegriffen.

Meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus; besonders danke ich den Herren Professoren Dr. Walter Hückel und Dr. Julius Meyer für das mir stets bewiesene Wohlwollen. Herrn Dozenten Dr. Haberland bin ich für seine vielseitigen Anregungen bei den experimentellen Arbeiten zu Dank verpflichtet, ebenso Herrn Dozenten Dr. Neunhoeffer für das meiner Arbeit jederzeit entgegengebrachte Interesse.

Lebenslauf

Am 14. Oktober 1908 wurde ich als Sohn des Justizobersekretärs Alois Barthel in Beuthen OS. geboren.

Ich war Schüler der Städtischen Oberrealschule in Kattowitz OS. und der Bender-Oberrealschule in Breslau, an der ich Ostern 1928 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1928 bis zum Wintersemester 1932/33 studierte ich an der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Breslau Biologie, Chemie und Physik.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Biltz, Buder, Buchner, Herz, Koenigs, Meyer, Pax, Schäfer, Spangenberg und Winkler.

Aus wirtschaftlichen Gründen mußte ich im April 1931 eine Stelle als wissenschaftlicher Lehrer an der staatlich anerkannten und beaufsichtigten Jock'schen Höheren Privatschule in Breslau annehmen, die ich sechs Jahre inne hatte.

Nach Schließung dieser Anstalt am 31. März 1937 studierte ich weiter Chemie und legte am 1. November 1937 das erste Verbandsexamen und am 11. November 1938 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Seit November 1938 bin ich als Assistent am Chemischen Institut der Universität tätig und fertigte dort unter Leitung des Herrn Dozenten Dr. Haberland meine Doktorarbeit an. Die Doktor-Prüfung bestand ich am 24. Juli 1940.

Johannes Barthel.